


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 17/00, 3/08, 17/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20269</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Juli 1996 (04.07.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/04950  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. December 1995 (14.12.95)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 46 363.4 23. December 1994 (23.12.94) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Am Nettesfeld 30, D-40589 Düsseldorf (DE). BAUER, Volker [DE/DE]; Marconistrasse 13, D-40589 Düsseldorf (DE). ERBS, Katrin [DE/DE]; Haydnstrasse 4, D-40724 Hilden (DE). GREGER, Manfred [DE/DE]; Graudener Strasse 34, D-40599 Düsseldorf (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). KRINGS, Peter [DE/DE]; Wedelstrasse 72, D-47807 Krefeld (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). SANDKÜHLER, Peter [DE/DE]; Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE). SCHNEPP, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74,		D-40595 Düsseldorf (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, BY, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> IMPREGNATED AMORPHOUS ALKALINE SILICATE  <b>(54) Bezeichnung:</b> AMORPHES ALKALISILIKAT MIT IMPRÄGNIERUNG  <b>(57) Abstract</b>  Water-soluble builder substances partially or totally replace zeolite in washing or cleaning agents. They should above all be suitable for production and use with extruded and granulated washing or cleaning agents. For that purpose, amorphous alkaline silicates are used with a secondary detergent power and a molar ratio between $M_2O$ and $SiO_2$ (M being an alkaline metal) from 1:1.5 and 1:3.3. These amorphous alkaline silicates have at least 300 g/l apparent density and are impregnated with active ingredients of washing or cleaning agents, in particular non-ionic surfactants.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Es sollten wasserlösliche Buildersubstanzen für den teilweise oder vollständigen Ersatz von Zeolith in Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitgestellt werden. Diese sollten vor allem auch in extrudierten und granulierten Wasch- oder Reinigungsmitteln sowohl aus verfahrenstechnischer als auch aus anwendungstechnischer Sicht eingesetzt werden können. Dieses Ziel wurde durch amorphe Alkalisilikate mit Sekundärwaschvermögen und einem Molverhältnis $M_2O : SiO_2$ (M = Alkalimetall) zwischen 1:1,5 und 1:3,3 erreicht, wobei diese amorphen Alkalisilikate ein Schüttgewicht von mindestens 300 g/l aufweisen und mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere mit nichtionischen Tensiden imprägniert sind.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Amorphes Alkalisilikat mit Imprägnierung"

Die Erfindung betrifft ein amorphes Alkalisilikat mit Sekundärwaschvermögen, das als wasserlösliche Buildersubstanz in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden kann und mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln imprägniert ist, die Verwendung derartiger imprägnierter Alkalisilikate in Wasch- oder Reinigungsmitteln, extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Moderne, verdichtete Wasch- oder Reinigungsmittel weisen allgemein den Nachteil auf, daß sie aufgrund ihrer kompakten Struktur ein schlechteres Löseverhalten in wäßriger Flotte zeigen als beispielsweise leichtere sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel des Standes der Technik. Dabei tendieren Wasch- oder Reinigungsmittel im allgemeinen zu einer um so schlechteren Lösegeschwindigkeit in Wasser, je höher ihr Verdichtungsgrad ist. Zeolithe, die in Wasch- oder Reinigungsmitteln als Buildersubstanzen üblicherweise enthalten sind, können aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit zusätzlich zu dem verschlechterten Löseverhalten beitragen.

Eine wasserlösliche Alternative für den Zeolith stellen amorphe Alkalisilikate mit Sekundärwaschvermögen dar.

Durch Sprüh- oder Walzentrocknung von Wasserglaslösungen lassen sich bekanntermaßen hydratisierte wasserlösliche Silikate in Pulverform erhalten, die noch etwa 20 Gew.-% Wasser enthalten (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1982, Band 21, Seite 412). Solche Produkte sind für verschiedene Zwecke im Handel. Derartige Pulver weisen aufgrund der Sprühtrocknung eine sehr lockere Struktur auf; ihre Schüttgewichte liegen im allgemeinen deutlich unter 700 g/l.

Alkalisilikate in granularer Form mit höheren Schüttgewichten können gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 526 978 erhalten werden,

- 2 -

wobei man eine Alkalisilikat-Lösung mit einem Feststoffgehalt zwischen 30 und 53 Gew.-% in eine beheizte Trommel einbringt, in deren Längsachse eine Welle mit einer Vielzahl von nahe an die Innenfläche der Trommel reichenden Armen rotiert, wobei die Trommelwand eine Temperatur zwischen 150 und 200 °C aufweist und der Trockenvorgang durch ein in die Trommel eingespeistes Gas mit einer Temperatur zwischen 175 und etwa 250 °C unterstützt wird. Nach diesem Verfahren wird ein Produkt erhalten, dessen mittlere Teilchengröße im Bereich zwischen 0,2 und 2 mm liegt. Ein bevorzugtes Trocknungsgas ist beheizte Luft.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 542 131 beschreibt ein Verfahren, bei dem man ein in Wasser bei Raumtemperatur vollständig lösliches Produkt mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l erhält. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von erhitzter Luft. Auch hierbei wird mit einem zylindrischen Trockner mit beheizter Wand (160 bis 200 °C) gearbeitet, in dessen Längsachse ein Rotor mit schaufelförmigen Blättern sich mit einer derartigen Geschwindigkeit dreht, daß aus der Silikatlösung mit einem Feststoffgehalt zwischen 40 und 60 Gew.-% eine pseudoplastische Masse mit einem freien Wassergehalt zwischen 5 und 12 Gew.-% entsteht. Die Trocknung wird durch einen heißen Luftstrom (220 bis 260°C) unterstützt.

Die ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung P 44 19 745.4 beschreibt ebenfalls ein wasserlösliches, amorphes und granulares Alkalisilikat, welches auf ähnliche Weise wie in der EP-A-0 526 978 beschrieben hergestellt wird, jedoch kieselensäurehaltig ist. Mit dem Begriff "amorph" ist "röntgenamorph" gemeint. Dies bedeutet, daß die Alkalisilikate bei Röntgenbeugungsaufnahmen keine scharfen Reflexe liefern, sondern allenfalls eine oder mehrere breite Maxima, deren Breite mehrere Gradeinheiten des Beugungswinkels beträgt. Damit ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei Elektronenbeugungsexperimenten Bereiche gefunden werden, die scharfe Elektronenbeugungsreflexe liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Substanz mikrokristalline Bereiche in einer Größenordnung bis zu ca. 20 nm (max. 50 nm) aufweist.

Granulare amorphe Natriumsilikate, welche durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Verdichten und

- 3 -

Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes erhalten werden, sind Inhalt der US-amerikanischen Patentschriften 3,912,649, 3,956,467, 3,838,193 und 3,879,527. Der Wassergehalt der erhaltenen Produkte liegt bei etwa 18 bis 20 Gew.-% bei Schüttgewichten deutlich oberhalb 500 g/l.

Weitere granulare Alkalisilikate mit Sekundärwaschvermögen sind aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 561 656 und EP-A-0 488 868 bekannt. Es handelt sich hierbei um Compounds von Alkalisilikaten mit bestimmten Q-Verteilungen und Alkalicarbonaten.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten mit hoher Dichte bekannt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck stangförmig verpreßt wird. Das feste und rieselfähige Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und damit extrudierbar wird. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems steigt dadurch derart an, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111 ist nun bekannt, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch sowohl Bestandteile, welche ein strukturviskoses Verhalten aufweisen, als auch Bestandteile, welche dilatante Eigenschaften besitzen, enthalten sein müssen. Lägen nur strukturviskos wirkende Bestandteile in dem Vorgemisch vor, so würde es aufgrund des starken Schergefälles derart erweichen, ja nahezu flüssig werden, daß der Strang nach dem Austritt aus der Lochform nicht mehr schneidfähig wäre. Es werden daher auch dilatant wirkende Bestandteile eingesetzt, welche bei steigendem Schergefälle eine steigende Plastizität aufweisen und dadurch die Schneidfähigkeit des extrudierten Stranges sicherstellen. Die meisten Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Ein dilatantes Verhalten stellt eher die Ausnahme dar. Ein üblicher Bestandteil von herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmitteln besitzt jedoch dilatante Eigenschaften; es sind die als Buildersubstanz und Phosphatersatz eingesetzten wasserunlöslichen Alumosilikate wie Zeolith. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111 sind zwar extrudierte Wasch- oder

- 4 -

Reinigungsmittel bekannt, welche 19 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) sowie 12,5 Gew.-% Natriumcarbonat und 2,2 Gew.-% amorphes Natriumsilikat enthalten; es war jedoch nicht bekannt, daß Zeolith aus verfahrenstechnischer Sicht teilweise oder sogar ganz durch wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen wie amorphe Alkalisilikate ersetzt werden kann, wenn diese in bestimmter Form eingesetzt werden. Es zeigte sich jetzt sogar in einigen Fällen, daß amorphe und kristalline Silikate mit an sich vorhandenem Sekundärwaschvermögen durch die Extrusion und Granulation dieses Sekundärwaschvermögen teilweise oder sogar ganz verlieren, wenn sie nicht in einer ganz speziellen Anbietungsform eingesetzt werden.

Eine Aufgabe der Erfindung bestand darin, wasserlösliche Buildersubstanzen für den teilweise oder vollständigen Ersatz von Zeolith in Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, welche die wasserlöslichen Buildersubstanzen in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith nicht nur aus anwendungstechnischer sondern auch aus verfahrenstechnischer Sicht teilweise oder ganz verzichtet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein amorphes Alkalisilikat mit Sekundärwaschvermögen und einem Molverhältnis  $M_2O : SiO_2$  ( $M = \text{Alkalimetall}$ ) zwischen 1:1,5 und 1:3,3, welches mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln imprägniert ist und ein Schüttgewicht von mindestens 300 g/l aufweist.

Bevorzugte amorphe Alkalisilikate weisen ein Molverhältnis  $M_2O : SiO_2$  ( $M = \text{Alkalimetall}$ ) zwischen 1:1,9 und 1:3, insbesondere bis 1:2,5 auf. Hierbei kommen insbesondere Natrium- und/oder Kaliumsilikat in Betracht. Aus ökonomischen Gründen sind die Natriumsilikate bevorzugt. Legt man aus anwendungstechnischen Gründen jedoch auf eine besonders hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser Wert, so empfiehlt es sich, Natrium mindestens anteilsweise durch Kalium zu ersetzen. Beispielsweise kann die Zusammensetzung des Alkalisilikats so gewählt werden, daß das Silikat einen Kalium-Gehalt, berechnet als  $K_2O$ , von bis zu 5 Gew.-% aufweist. Bevorzugte Alkalisilikate

- 5 -

liegen in granularer Form und/oder als Compound mit Alkalicarbonat, vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, vor und/oder weisen ein Schüttgewicht zwischen 300 und 1200 g/l, insbesondere von 350 bis 800 g/l auf. Der Wassergehalt dieser bevorzugten amorphen Alkalisilikate bzw. der Compounds, welche die amorphen Alkalisilikate enthalten, liegt vorteilhafterweise zwischen 10 und 22 Gew.-%, insbesondere zwischen 12 und 20 Gew.-%. Dabei können Wassergehalte von 14 bis 18 Gew.-% besonders bevorzugt sein.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß alle amorphen Alkalisilikate des angegebenen Moduls und insbesondere solche, welche bereits vor der Imprägnierung mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln ein Schüttgewicht von mindestens 300 g/l aufweisen, geeignete Ausgangsstoffe im Sinne dieser Erfindung sind. Diese Silikate können durch Sprühtrocknung, Granulierung und/oder Kompaktierung, beispielsweise durch Walzenkompaktierung hergestellt worden sein. Carbonat- und silikathaltige Granulate können ebenfalls durch Sprühtrocknung, Granulierung und/oder Kompaktierung, beispielsweise durch Walzenkompaktierung hergestellt werden. Einige dieser Silikate und carbonat- und silikathaltigen Granulate liegen als Handelsprodukte vor. Es wird hierbei beispielhaft auf die Handelsprodukte Britesil<sup>(R)</sup> der Firma Akzo & Nobel, Nabion 15<sup>(R)</sup> der Firma Rhône-Poulenc, Gransil<sup>(R)</sup> der Firma Colin Stewart oder Dizzil<sup>(R)</sup> G der Firma Akzo & Nobel verwiesen. Dabei sind als Carbonat-Silikat-Compounds solche bevorzugt, welche ein Gewichtsverhältnis von Carbonat zu Silikat von 3:1 bis 1:9 und insbesondere von 2,5:1 bis 1:5 aufweisen.

Auch amorphe Silikate, welche gemäß den obengenannten US-Patentschriften durch Sprühtrocknung oder in Granulatoren von der Art der Turbotrockner beispielsweise der Firma Vomm, Italien, hergestellt werden können, sind geeignete und durchaus bevorzugte Ausgangsstoffe mit vorteilhaften Eigenschaften. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden amorphe Alkalisilikate mit Wassergehalten von 14 bis 18 Gew.-% und Schüttgewichten oberhalb 450 g/l als zu imprägnierende Ausgangsstoffe eingesetzt, welche insbesondere in einem Turbotrockner hergestellt wurden, aber keine Scherbenstruktur - wie sie in der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 00 024.3 beschrieben wird - aufweisen.

Diese silikatischen Ausgangsstoffe werden auf übliche Weise mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, imprägniert. Als Imprägnierungsmittel sind insbesondere flüssige bis bei der Verarbeitungstemperatur gelförmige oder wachsartige Inhaltsstoffe geeignet. Hierzu zählen beispielsweise Tenside, Schauminhibitoren aus Silikon- und/oder Paraffinbasis oder textilweichmachende Verbindungen wie Kationtenside. Insbesondere bevorzugt sind Tenside. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die amorphen silikatischen Ausgangsstoffe jedoch nicht mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln imprägniert, da befürchtet wird, daß ein Anlösen der Silikate im Inneren des Kornes durch das eingetragene Wasser nicht nur zur Verklebung der Produkte und - ohne nachträgliche Trocknung - zu verfahrenstechnischen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel führen sondern auch die Sekundärwascheigenschaften der amorphen Silikate negativ beeinflussen könnte.

Insbesondere bevorzugte Imprägnierungsmittel sind nichtionische Tenside, beispielsweise alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder ethoxylierte und propoxylierte aliphatische C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole. Hierzu zählen insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Ebenso sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine



- 7 -

eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Imprägnierungsmittel alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester eingesetzt, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist dabei ein C<sub>12</sub>-Fettsäuremethylester oder ein C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäuremethylester, der mit 10 bis 14 EO, vorzugsweise mit durchschnittlich 12 EO ethoxyliert ist. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel den alkoxylierten Fettsäuremethylester in einem Gewichtsverhältnis zum Silikat (wasserfreie Aktivsubstanz) oder zu einem silikathaltigen Compound (ebenfalls wasserfreie Aktivsubstanz) von 1:6 bis 1:30.

In Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Imprägnierungsmittels und von seiner Menge kann es vorkommen, daß die imprägnierten amorphen Alkalisilikate keine zufriedenstellende Rieselfähigkeit aufweisen. Insbesondere wenn als Imprägnierungsmittel nichtionischen Tenside eingesetzt werden, hat es sich deshalb als vorteilhaft erwiesen, die imprägnierten Alkalisilikate nachzubehandeln. Hierzu bietet sich einmal eine Wärmebehandlung, beispielsweise in einem handelsüblichen Trockner an, wobei ein stärkeres Aufsaugen des Imprägnierungsmittels in die Porenstruktur des Silikat-Trägers erreicht wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die imprägnierten Silikate mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere mit Buildersubstanzen oder wäßrigen Lösungen derselben nachträglich nach üblichen Methoden zu behandeln.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden deshalb imprägnierte amorphe Alkalisilikate bzw. Compounds, die amorphe Alkalisilikate enthalten, bereitgestellt, welche nachträglich, also in einer zweiten Stufe, mit einer wäßrigen Lösung, welche weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, nachbehandelt wurden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um eine wäßrige Lösung von wasserlöslichen Buildersubstanzen, insbesondere von Polycarboxylaten, polymeren Polycarboxylaten und/oder amorphen Alkalisilikaten mit einem molaren Verhältnis  $M_2O:SiO_2$  von 1:5 bis 1:3,3 und insbesondere von 1:1,9 bis 1:2,5, wobei diese wäßrige Lösung auf die bereits imprägnierten amorphen Silikate aufgesprüht wird.

Brauchbare wasserlösliche organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch Terpolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen

- 9 -

Patentanmeldungen DE-A-4303320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Vorzugsweise werden bei dieser Nachbehandlung derartige Mengen an Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, daß diese Inhaltsstoffe, ausgedrückt als Feststoff bezogen auf den nicht-imprägnierten Träger, 0,5 bis 10 Gew.-% ausmachen.

Die mit wäßrigen Lösungen nachbehandelten imprägnierten Silikate können dann getrocknet und/oder mit feinteiligen Inhaltsstoffen, beispielsweise Kieselsäuren, Silikaten, Zeolith oder pulverförmigen polymeren Polycarboxylaten abgepudert werden. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auch die mit einer wäßrigen Lösung nachbehandelten imprägnierten Silikate vorzugsweise in granularer Form vorliegen und einen Wassergehalt von 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise von 12 bis 20 Gew.-% aufweisen. Die Abpudermittel sind vorzugsweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das abgepuderte Silikat, enthalten.

Aus ökonomischen Gründen sind Nachbehandlungen bevorzugt, die keine anschließende Trocknung erfordern. Selbstverständlich ist eine Umhüllung mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen ohne Trocknung nur dann möglich, wenn der Wassergehalt insgesamt relativ niedrig ist, also hochkonzentrierte Lösungen/Dispersionen eingesetzt werden und/oder der Wassergehalt des silikatischen Trägers entsprechend niedrig ist.

Es wird vermutet, daß die Umhüllung, obwohl selbst vorzugsweise wasserlöslich, eine Verzögerung des hydrothermalen Angriffs bewirkt.

Die amorphen und imprägnierten Alkalisilikate mit Sekundärwaschvermögen können als Zumischkomponente zu pulverförmigen bis granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit Schüttgewichten oder als Bestandteil bei der Herstellung der granularen Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise bei der Granulierung und/oder Kompaktierung, verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können ein Schüttgewicht zwischen 300 und 1200 g/l, vorzugsweise von 500 bis 1000 g/l, aufweisen und enthalten die erfindungsgemäßen imprägnierten Silikate vorzugsweise in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%. Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren, Kompaktieren wie Walzenkompaktierung und Extrudieren erfolgen. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühgetrocknete Komponenten und granuliert und/oder extrudiert Komponenten miteinander vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, daß sprühgetrocknete oder granuliert Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Insbesondere in Granulations- und Extrusionsverfahren ist es bevorzugt, die gegebenenfalls vorhandenen Aniontenside in Form eines sprühgetrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds entweder als Zumischkomponente in dem Verfahren oder als Additiv nachträglich zu anderen Granulaten einzusetzen. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat bzw. Citronensäure oder andere Polycarboxylate bzw. Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige

- 11 -

kristalline Disilikate, nachträglich zu sprühgetrockneten, granulierten und/ oder extrudierten Komponenten, die gegebenenfalls mit nichtionischen Tensiden und/oder anderen bei der Verarbeitungstemperatur flüssigen bis wachsartigen Inhaltsstoffen beaufschlagt sind, hinzugemischt werden. Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von Teilkomponenten des Mittels oder des gesamten Mittels zur Reduzierung der Klebrigkeit der an Niotensiden reichen Granulate und/oder zu ihrer verbesserten Löslichkeit nachträglich behandelt wird. Geeignete Oberflächenmodifizierer sind dabei aus dem Stand der Technik bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Mischungen aus Zeolith und Kieselsäure, insbesondere im Gewichtsverhältnis Zeolith zu Kieselsäure von mindestens 1:1, oder Zeolith und Calciumstearat besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie ein amorphes und imprägniertes Alkalisilikat der angegebenen Art im Extrudat enthalten. Zur Herstellung dieser extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittel wird auf die bekannten Verfahren zur Extrusion, insbesondere auf das europäische Patent EP 486 592 verwiesen. Dabei werden ein festes und rieselfähiges Vorgemisch bei Drucken bis 200 bar strangförmig verpreßt, der Strang nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die bestimmte Granulatdimension zugeschnitten sowie das plastische und gegebenenfalls noch feuchte Rohextrudat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt und anschließend getrocknet, wobei die erfindungsgemäßen imprägnierten Alkalisilikate in dem Vorgemisch eingesetzt werden.

Die fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel können zusätzlich die nun folgenden Inhaltsstoffe enthalten.

Zu diesen zählen insbesondere Tenside, vor allem Aniontenside sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside, aber auch kationische, amphotere oder zwitterionische Tenside.

Als Aniontenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester erhältlichen  $\alpha$ -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Mono-Salze der  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Der Disalz-Gehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unter 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise bis etwa 30 Gew.-%.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem

Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten und insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten

Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit engerer Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Zusätzlich zu den anionischen Tensiden können die Mittel auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, enthalten. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche 10 bis 30 Gew.-% anionische Tenside enthalten. Vorteilhafterweise sind davon vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% und insbesondere mindestens 5 Gew.-% sulfatische Tenside. In einer vorteilhaften Ausführungsform sind in den Mitteln - bezogen auf die anionischen Tenside insgesamt - mindestens 15 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-% sulfatische Tenside enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-,



Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser

nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US-A-1,985,424, US-A-2,016,962 und US-A-2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Nichtionische Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% enthalten.

Neben den amorphen und imprägnierten Alkalisilikaten mit Sekundärwaschvermögen können die Mittel auch noch weitere, zusätzliche Buildersubstanzen und Cobuilder enthalten. Zu den letzteren zählen in erster Linie die bereits oben genannten Inhaltsstoffe, beispielsweise Polycarboxylate und polymeren Polycarboxylate. Diese Cobuilder sind in den

- 17 -

Mitteln vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% enthalten.

Aber auch übliche Buildersubstanzen wie Phosphate, Zeolithe und kristalline Schichtsilikaten können in den Mitteln enthalten sein. Der eingesetzte, synthetische Zeolith ist vorzugsweise feinkristallin und enthält gebundenes Wasser. Geeignet sind beispielsweise Zeolith A, jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Ebenso ist es auch möglich, Zeolith-Suspensionen und Zeolith-Pulver einzusetzen. Geeignete Zeolith-Pulver weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel 10 bis 16 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 10 bis 30 Gew.-% eines imprägnierten Alkalisilikats.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch 0 bis 5 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 15 bis 40 Gew.-% eines imprägnierten Alkalisilikats. Dabei ist es möglich, daß der Zeolith nicht nur coextrudiert wird, sondern daß der Zeolith teilweise oder ganz nachträglich, also nach dem Extrusionsschritt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht wird. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasch- oder Reinigungsmittel, welche ein Extrudat enthalten, das im Inneren des Extrudatkorns frei von Zeolith ist.

Als Ersatzstoffe für den Zeolith können auch kristalline Schichtsilikate und/oder herkömmliche Phosphate eingesetzt werden. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß Phosphate nur in geringen Mengen, insbesondere bis maximal 10 Gew.-%, in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sind.

Als kristalline Schichtsilikate sind insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, geeignet. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt. Diese kristallinen Schichtsilikate sind jedoch in den erfindungsgemäßen Extrudaten vorzugsweise lediglich in Mengen von nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere von weniger als 8 Gew.-%, vorteilhafterweise von maximal 5 Gew.-% enthalten.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe sind organische Gerüststoffe, die bereits oben näher beschrieben wurden.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionische modifizierten Derivaten von diesen.

Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit insbesondere der schweren Granulate noch weiter verbessern. Derartige Bestandteile und das Einbringen derartiger Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und in der deutschen Patentanmeldung DE 42 03 031 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen gehören insbesondere Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, aber auch Fettalkohole mit 14 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird. Percarbonat ist als Bestandteil ebenfalls bevorzugt. Jedoch wird Percarbonat vorzugsweise nicht coextrudiert, sondern gegebenenfalls nachträglich zugemischt.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

- 20 -

Es kann von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, worunter im Rahmen dieser Erfindung auch lipolitisch wirkende Enzyme wie Cutinasen verstanden werden, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

Die Mittel können auch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), der Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-

- 22 -

sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.



### Beispiele

#### Beispiel 1: Herstellung von imprägnierten Alkalisilikaten IS1 bis IS4

- a) Ein amorphes Natriumdisilikat mit 15 Gew.-% Wasser, Sekundärwaschvermögen und einem Schüttgewicht von 500 g/l, hergestellt in einem Turbotrockner der Firma Vomm, Italien, gemäß der EP-A-0 526 978, wurde bei Raumtemperatur mit 8,8 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 5 Ethylenoxidgruppen imprägniert. Es resultierte ein imprägniertes Natriumdisilikat IS1 mit einem Schüttgewicht von 610 g/l und einer Teilchengrößenverteilung, welche 15 Gew.-% der Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und keine Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,1 mm aufwies.
- b) Ein amorphes Natriumdisilikat mit 15 Gew.-% Wasser, Sekundärwaschvermögen und einem Schüttgewicht von 500 g/l, hergestellt in einem Turbotrockner der Firma Vomm, Italien, gemäß der älteren Anmeldung P 44 19 754.4, wurde bei Raumtemperatur in einem Recycler CB 30 der Firma Lödige bei Drehzahlen zwischen 800 und 1000 UpM, mit 5,3 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 7 Ethylenoxidgruppen imprägniert sowie anschließend in einem Schugi-Mischer mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 21 m/s mit 10 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, einer 40 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Copolymeren aus den Natriumsalzen der Acrylsäure und Maleinsäure besprüht. Es resultierte ein imprägniertes und umhülltes Natriumdisilikat IS2 mit einem Schüttgewicht von 750 g/l und einer Teilchengrößenverteilung, welche 8 Gew.-% der Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und keine Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,1 mm aufwies.
- c) Ein amorphes Natriumdisilikat mit 15 Gew.-% Wasser, Sekundärwaschvermögen und einem Schüttgewicht von 500 g/l, hergestellt in einem Turbotrockner der Firma Vomm, Italien, gemäß der EP-A-0 526 978, wurde bei Raumtemperatur in einem Recycler CB 30 der Firma Lödige bei Drehzahlen zwischen 800 und 1000 UpM mit 6 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols

mit 7 Ethylenoxidgruppen imprägniert sowie anschließend in einem Schugi-Mischer mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 21 m/s mit 10 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, einer 40 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines amorphen Natriumdisilikats besprüht und anschließend getrocknet. Es resultierte ein imprägniertes und umhülltes Natriumdisilikat IS3 mit einem Schüttgewicht von 680 g/l und einer Teilchengrößenverteilung, welche 5 Gew.-% der Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und keine Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,1 mm aufwies.

- d) Ein sprühgetrocknetes Compound mit Sekundärwaschvermögen und einem Schüttgewicht von 450 g/l aus 55 Gew.-% Natriumcarbonat, 29 Gew.-% amorphem Natriumdisilikat und 16 Gew.-% Wasser wurde bei Raumtemperatur mit 10 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 7 EO imprägniert. Es resultierte ein Natriumdisilikat IS4 mit einem Schüttgewicht von 600 g/l und einer Teilchengrößenverteilung, welche 0,2 Gew.-% der Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und keine Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,1 mm aufwies.

#### Beispiel 2: Rieselverhalten von imprägnierten Silikaten

Zur Bestimmung der Rieselfähigkeit wurden jeweils 1 Liter des nicht-imprägnierten amorphen Natriumdisilikats, welches im Beispiel 1a) als Ausgangsmaterial diente, als auch der imprägnierten Silikate IS1 bis IS3 und eines wärmebehandelten IS1 (genannt IS1/1) in einen an seiner Auslauföffnung zunächst verschlossenen Pulvertrichter gefüllt und dann die Auslaufzeit der Silikate im Vergleich zu trockenem Seesand gemessen. Die Auslaufzeit des trockenen Seesandes nach Freigabe der Auslauföffnung (13 Sekunden) wurde auf 100 % gesetzt.

**Tabelle 2:** Rieserverhalten im Vergleich zu trockenem Seesand (100 %)

Silikat	%
nicht-imprägnier- tes Silikat gemäß 1a)	92
IS1	12
IS1/1	35
IS2	59
IS3	68

Es zeigte sich, daß das Rieserverhalten nicht-imprägnierter Silikate allgemein zwischen 87 und 93 %, nur mit Niotensiden imprägnierter Silikate zwischen 7 und 15 %, nur mit Niotensiden imprägnierter Silikate nach Lagerung oder kurzzeitiger Wärmebehandlung zwischen 30 und 40 %, mit Niotensiden imprägnierter und anschließend mit Polymeren umhüllter Silikate zwischen 55 und 65 % und schließlich mit Niotensiden imprägnierter und mit Polymeren umhüllter Silikate, die getrocknet wurden, bei 65 bis 80 % lag.

**Beispiel 3:** Herstellung von extrudierten Waschmitteln E1 bis E4 und Vergleichsmitteln V1 bis V4

- a) Ein Vorgemisch aus 22,13 Gew.-Teilen Alkylbenzolsulfonat, 3 Gew.-Teilen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 5 EO, 2,9 Gew.-Teilen Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400, 4 Gew.-Teile einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Sokalan CP5<sup>(R)</sup>-Lösung (Polymer aus Acrylsäure und Maleinsäure, Handelsprodukt der Firma BASF, Deutschland) 4 Gew.-Teilen

wasserfreier Soda, 21 Gew.-Teilen Natriumperboratmonohydrat, 1 Gew.-% Phosphonat, 1 Gew.-Teil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Natriumfettsäureseife und 30,5 Gew.-Teilen des behandelten Silikats IS1 wurde gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung W091/02047 zum Produkt E1 extrudiert, getrocknet und verrundet. Die Extrusion konnte ohne verfahrenstechnische Schwierigkeiten durchgeführt werden, d.h. nach 10 Minuten waren weniger als 30 % der Löcher in der Lochdüsenplatte verstopft. Das Schüttgewicht von E1 betrug 750 g/l.

Zum Vergleich wurden das Extrudat V1 und das Mischprodukt V2 hergestellt, welche dieselbe Gesamtrezepitur wie E1 aufwiesen. V1 enthielt jedoch anstatt des behandelten Silikats IS1 das unbehandelte amorphe Natriumdisilikat, das zur Herstellung von IS1 eingesetzt worden war. V2 enthielt ebenfalls das unbehandelte amorphe Natriumdisilikat.

Den Werten aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Aschewerte von V1 höher sind als von V2, das unbehandelte amorphe Natriumdisilikat also durch den Extrusionsvorgang Sekundärwaschvermögen eingebüßt hat. Durch die Behandlung mit nichtionischen Tensiden konnte dieser Verlust eingeschränkt werden: Die Aschewerte über alle untersuchten Textilproben liegen für E1 über dem Vergleichswert von V2, aber deutlich unter V1.

- b) Ein Vorgemisch wie unter a) angegeben, jedoch mit 32 Gew.-Teilen des behandelten Silikats IS2 wurde wie unter a) angegeben zum Produkt E2 extrudiert. Auch hier konnte die Extrusion ohne verfahrenstechnische Schwierigkeiten durchgeführt werden.
- c) Ein Vorgemisch wie unter a) angegeben, jedoch mit 32 Gew.-Teilen des behandelten Silikats IS3 wurde wie unter a) angegeben zum Produkt E3 extrudiert. Auch hier konnte die Extrusion ohne verfahrenstechnische Schwierigkeiten durchgeführt werden.
- d) Ein Vorgemisch wie unter a) angegeben, jedoch mit 31,5 Gew.-Teilen des behandelten Silikats IS4 wurde wie unter a) angegeben zum Produkt E4 extrudiert. Auch hier konnte die Extrusion ohne verfahrenstechnische Schwierigkeiten durchgeführt werden.

- 27 -

Zum Vergleich wurden das Extrudat V3 und das Mischprodukt V4 hergestellt, welche dieselbe Gesamt Rezeptur wie E4 aufwiesen. V3 enthielt jedoch anstatt des behandelten Silikats IS4 das unbehandelte sprühgetrocknete Soda-Silikat-Compound, das zur Herstellung von IS4 eingesetzt worden war. V4 enthielt ebenfalls das unbehandelte sprühgetrocknete Soda-Silikat-Compound.

Den Werten aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Aschewerte von V3 im Durchschnitt über alle Textilproben nicht schlechter zu bewerten sind als die von V4. Durch die Behandlung mit nichtionischen Tensiden wurde das Sekundärwaschvermögen jedoch noch heraufgesetzt, so daß das Sekundärwaschvermögen von E4 über alle Textilproben sogar eine leichte Verbesserung gegenüber V4 darstellt.

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte dabei unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe aus weißen Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), Nessel (BN), Wirkware (Baumwolltrikot; B) und Frottiergewebe (FT) bestand.

#### Waschbedingungen:

Leitungswasser von 23 °d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 80 g, Waschtemperatur 90 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, 3maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen, Veraschung.

Aschebestimmung: 25 Wäschen

Tabelle 1: Asche-Werte

Mittel	Gew.-% Asche				
	WFK	BN	FT	B	Ø
Anfangswert	0,49	0,51	0,67	0,66	0,58
E1	5,04	3,44	2,84	3,19	3,63
V1	5,82	4,00	3,34	4,17	4,33
V2	4,81	3,22	2,29	2,60	3,23
E4	5,09	4,44	4,37	3,33	4,31
V3	5,37	4,90	4,57	3,55	4,60
V4	5,64	3,82	4,85	4,09	4,60

Beispiel 4:

Es wurde das Extrudat E5 hergestellt, wobei E5 13,3 Gew.-% Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz) und 20 Gew.-Teile eines mit nichtionischen Tensiden imprägnierten Britesil (R) (Modul 2,0) enthielt, wobei als nichtionisches Tensid C<sub>12</sub>-Fettsäuremethylester mit 12 EO eingesetzt wurde und das Gewichtsverhältnis nichtionisches Tensid zu Natriumdisilikat (wasserfreie Aktivsubstanz) 1:9 betrug. Außerdem wurden zusätzlich C<sub>12</sub>-Fettsäuremethylester mit 12 EO separat eingesetzt, so daß der Gesamtgehalt von E5 an diesem nichtionischen Tensid 4,9 Gew.-% betrug.

Das Vergleichsextrudat V5 wies eine analoge Rezeptur wie E5 auf, enthielt jedoch kein imprägniertes Silikat, sondern stattdessen 28 Gew.-% Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz) und C<sub>12</sub>-Fettsäuremethylester mit 12 EO als separate Bestandteile. Das Löseverhalten (Leitfähigkeitsmessung) wies zwar für E5 gegenüber V5 nur geringfügig bessere Werte auf (beide Werte waren gut); hingegen konnte beobachtet werden, daß in einem modifizierten Handwaschtest bei der Anwendung von E5 keine Vergelungen/Verklumpungen auftraten, wie dies jedoch bei V5 der Fall war.

### Patentansprüche

1. Amorphes Alkalisilikat mit Sekundärwaschvermögen und einem Molverhältnis  $M_2O : SiO_2$  ( $M = \text{Alkalimetall}$ ) zwischen 1:1,5 und 1:3,3, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln imprägniert ist und ein Schüttgewicht von mindestens 300 g/l aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 300 bis 1200 g/l, vorzugsweise von 350 bis 800 g/l aufweist und mit Tensiden, vorzugsweise nichtionischen Tensiden, imprägniert ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel mit 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den nicht-imprägnierten silikatischen Träger, imprägniert ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Imprägnierungsmittel alkoxylierte  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkohole oder alkoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es den alkoxylierten Fettsäuremethylester in einem Gewichtsverhältnis zum Silikat (wasserfreie Aktivsubstanz) oder zu einem silikathaltigen Compound (wasserfreie Aktivsubstanz) von 1:6 bis 1:30 enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es nachträglich mit einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise einer wäßrigen Lösung von wasserlöslichen Buildersubstanzen, insbesondere von polymeren Polycarboxylaten und Alkalisilikaten, nachbehandelt ist.

- 30 -

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Silikat ein sprühgetrocknetes, granuliertes und/oder kompaktiertes Compound ist, welches Alkalicarbonat, vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumcarbonat enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die imprägnierten Silikate in granularer Form vorliegen und die Granulate einen Wassergehalt von 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise von 12 bis 20 Gew.-% aufweisen.
9. Verwendung eines imprägnierten Alkalisilikats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei letztere durch Sprühtrocknung, Granulierung, Kompaktierungen wie Walzenkompaktierung oder Extrusion oder durch Mischverfahren hergestellt werden.
10. Extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, enthaltend anionische sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie ein amorphes Alkalisilikat, dadurch gekennzeichnet, daß es ein imprägniertes Alkalisilikat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 im Extrudat enthält.
11. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch bei Drucken bis 200 bar strangförmig verpreßt, der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten sowie das plastische, gegebenenfalls feuchte Rohextrudat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt und anschließend getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Vorgemisch ein imprägniertes Alkalisilikat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt wird.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 95/04950

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D17/00 C11D3/08 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,93 04153 (PROCTER & GAMBLE) 4 March 1993 see claims; tables 5B,,7C,,9C ---	1,2,4,6, 7
A	DE,A,43 20 358 (HENKEL) 22 December 1994 see claims; examples & WO,A,94 09111 cited in the application ---	10,11
A	DE,A,42 35 646 (HENKEL) 28 April 1994 see claims; examples & WO,A,91 02047 cited in the application -----	10,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 1996

Date of mailing of the international search report

22.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 95/04950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9304153	04-03-93	AT-T-	131862	15-01-96
		CA-A-	2115425	04-03-93
		DE-D-	69206994	01-02-96
		EP-A-	0598817	01-06-94
		FI-A-	940653	14-03-94
		JP-T-	6509835	02-11-94
		TR-A-	26259	15-02-95
-----				
DE-A-4320358	22-12-94	WO-A-	9500629	05-01-95
		EP-A-	0705330	10-04-96
-----				
DE-A-4235646	28-04-94	CA-A-	2147744	28-04-94
		WO-A-	9409111	28-04-94
		EP-A-	0665879	09-08-95
		JP-T-	8502312	12-03-96
-----				

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D17/00 C11D3/08 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,93 04153 (PROCTER & GAMBLE) 4.März 1993 siehe Ansprüche; Tabellen 5B,,7C,,9C	1,2,4,6, 7
A	DE,A,43 20 358 (HENKEL) 22.Dezember 1994 siehe Ansprüche; Beispiele & WO,A,94 09111 in der Anmeldung erwähnt	10,11
A	DE,A,42 35 646 (HENKEL) 28.April 1994 siehe Ansprüche; Beispiele & WO,A,91 02047 in der Anmeldung erwähnt	10,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8.Mai 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22-05-1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9304153	04-03-93	AT-T- 131862	15-01-96
		CA-A- 2115425	04-03-93
		DE-D- 69206994	01-02-96
		EP-A- 0598817	01-06-94
		FI-A- 940653	14-03-94
		JP-T- 6509835	02-11-94
		TR-A- 26259	15-02-95
-----			
DE-A-4320358	22-12-94	WO-A- 9500629	05-01-95
		EP-A- 0705330	10-04-96
-----			
DE-A-4235646	28-04-94	CA-A- 2147744	28-04-94
		WO-A- 9409111	28-04-94
		EP-A- 0665879	09-08-95
		JP-T- 8502312	12-03-96
-----			